

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

R5

(11)Publication number : 2003-064454

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C22C 38/54
H01F 1/053
H01F 41/02

(21)Application number : 2002-170855 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.2002 (72)Inventor : HAMADA RYUJI
MINOWA TAKEHISA

(30)Priority

Priority number : 2001179533 Priority date : 14.06.2001 Priority country : JP

(54) CORROSION RESISTANT RARE EARTH MAGNET, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively provide a corrosion resistant permanent magnet.

SOLUTION: The corrosion resistant rare earth magnet is obtained by applying a solution comprising a flaky fine powder of a metal selected from Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mn and an alloys thereof, and a silicone resin on the surface of a rare earth permanent magnet of R-T-M-B (wherein, R is at least one metal selected from rare earth elements including Y; T is Fe or Fe and Co; and M is selected from Ti, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W and Ta, and, by weight %, $5 \leq R \leq 40$, $50 \leq T \leq 90$, $0 \leq M \leq 8$, and $0.2 \leq B \leq 8$ are satisfied) and baking them to form an adherent composite coating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- R-T-M-B (the rare earth elements with which R contains Y - at least -- a kind --) Fe or Fe, and Co and M T Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, It is a kind of element chosen from Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, It is related with the corrosion-resistant rare earth magnet which raised the corrosion resistance of the rare earth permanent magnet written at 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight, and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Because of the outstanding magnetic properties, the rare earth permanent magnet is used abundantly in broad fields, such as various electric products and a peripheral device of a computer, and are the important electrical and electric equipment and an electronic ingredient. Since Nd which is a main element existing in abundance from Sm compared with a Sm-Co system permanent magnet, and Co are not used for a Nd-Fe-B system permanent magnet so much, its material cost is especially cheap, and it is the extremely excellent permanent magnet with which magnetic properties also easily endure a Sm-Co system permanent magnet. For this reason, increasingly, the amount of the Nd-Fe-B system permanent magnet used increases, and an application is also spreading in recent years.

[0003] However, since a Nd-Fe-B system permanent magnet contains rare earth elements and iron as a principal component, it has the fault of oxidizing easily in the inside of a short time in the air which wore humidity. For this reason, when it includes in a magnetic circuit, the output of a magnetic circuit declines by these oxidation, or there is a problem with which rust pollutes the device circumference.

[0004] Although a Nd-Fe-B system permanent magnet is beginning to be used for motors, such as a motor for automobiles, and a motor for elevators, especially recently, these are obliged to an activity in a hot and humid environment. Moreover, it must also assume being put to the moisture containing salinity, and it is required that higher corrosion resistance should be realized by low cost.

Furthermore, although these motors are short time in the production process, a magnet may be heated by 300 degrees C or more, and in such a case, they also combine thermal resistance and are required.

[0005] In order to improve the corrosion resistance of a Nd-Fe-B system permanent magnet, in many cases, various surface treatment, such as resin paint, aluminum ion plating, and nickel plating, is performed, but with the technique of a present stage, it is difficult to deal with the above severe conditions by such surface treatment. For example, resin paint does not have thermal resistance, when corrosion resistance runs short. Since a pinhole exists in nickel plating slightly, rust is generated in the moisture containing salinity. Although thermal resistance and corrosion resistance of ion plating are in general good, it is difficult to need large-scale equipment and to realize low cost.

[0006] This invention was made in order to offer R-T-M-B rare earth permanent magnets, such as Nd magnet which is equal to the activity by the above severe conditions, and it aims at offering the

corrosion-resistant rare earth magnet which gave the coat which has corrosion resistance and thermal resistance to this magnet, and its manufacture approach.

[0007]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] the result of having inquired wholeheartedly in order that this invention person might attain the above-mentioned object -- R-T-M-B (the rare earth elements, with which R contains Y -- at least -- a kind --) Fe or Fe, and Co and M T Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, It is a kind of element chosen from Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, The rare earth permanent magnet written at 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight, and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight aluminum, After applying immersion to the processing liquid containing the shape impalpable powder at least of a kind of flake chosen from Mg, calcium, Zn, Si, Mn, and these alloys, and silicone resin and applying this processing liquid to this magnet, by heating By forming in this magnet front face the coat which this flake-like impalpable powder and the above-mentioned silicone resin oxides, such as a silica, compounded, the knowledge of the ability to offer a high corrosion resistance rare earth magnet was carried out, terms and conditions were established, and this invention was completed.

[0008] therefore, this invention -- (1) R-T-M-B (the rare earth elements with which R contains Y -- at least -- a kind --) Fe or Fe, and Co and M T Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, It is a kind of element chosen from Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, On the front face of the rare earth permanent magnet written at 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight, and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight the corrosion-resistant rare earth magnet characterized by coming to form the compound coat obtained by heating the processing film with the processing liquid containing the shape impalpable powder at least of a kind of flake chosen from aluminum, Mg, calcium, Zn, Si, Mn, and these alloys, and silicone resin -- and (2) -- R-T-M-B (the rare earth elements with which R contains Y -- at least -- a kind --) Fe or Fe, and Co and M T Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, It is a kind of element chosen from Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, The rare earth permanent magnet written at 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight, and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight aluminum, After processing with the processing liquid containing the shape impalpable powder at least of a kind of flake chosen from Mg, calcium, Zn, Si, Mn, and these alloys, and silicone resin, the manufacture approach of the corrosion-resistant rare earth magnet characterized by heating and forming a compound coat is offered.

[0009] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. this invention -- setting -- as a rare earth permanent magnet -- R-T-M-B (the rare earth elements with which R contains Y -- at least -- a kind --), such as a Ne-Fe-B system permanent magnet Nd or desirable Nd as a principal component, and desirable combination of other rare earth elements, Fe or Fe, and Co and M T Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, At least, it is a kind of element chosen from Mo, W, and Ta, and the rare earth permanent magnet with which the content of each element is written at 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight, and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight, respectively is used.

[0010] Here, what is the rare earth elements with which R contains Y, and a kind of rare earth elements specifically chosen from among Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu at least, and contains especially Nd is used suitably, and the content is 10 % of the weight $\leq R \leq 35$ % of the weight preferably 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight.

[0011] Moreover, T is Fe, or Fe and Co, and the content is 55 % of the weight $\leq T \leq 80$ % of the weight preferably 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight.

[0012] On the other hand, M is a kind of element chosen from Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least, and the content is 0 % of the weight $\leq M \leq 5$ % of the weight preferably 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight.

[0013] Furthermore, the above-mentioned sintered magnet contains B preferably 0.5 % of the weight $\leq B \leq 5\%$ of the weight 0.2% of the weight $\leq B \leq 8\%$ of the weight.

[0014] if in charge of manufacturing R-T-M-B system permanent magnets, such as a Nd-Fe-B system permanent magnet used for this invention, -- first -- a raw material metal -- a vacuum or inert gas -- it dissolves and produces in Ar ambient atmosphere preferably. Although a raw material metal uses pure rare earth elements, a rare earth alloy, pure iron, ferroborens, these alloys, etc., in industrial production, C, N, O, H, P, S, etc. make it typically various unescapable impurities and the thing contained. α -Fe, R rich phase, B rich phase, etc. may remain other than $R_2Fe_{14}B$ phase, and the obtained alloy performs solution treatment if needed. What is necessary is just to heat-treat the conditions at that time at the temperature of 700-1,200 degrees C under inert atmospheres, such as a vacuum or Ar, for 1 hour or more.

[0015] Next, the produced raw material metal is ground by coarse grinding, pulverizing, and the phase target. The range of mean particle diameter of 0.5-20 micrometers is good. In less than 0.5 micrometers, it is easy to oxidize and magnetic properties may fall. Moreover, if it exceeds 20 micrometers, a degree of sintering may worsen.

[0016] Fines are fabricated by the predetermined configuration and sinter by continuing with the molding press in a magnetic field. Sintering is performed 30 minutes or more under inert atmospheres, such as a vacuum or Ar, in a 900-1,200-degree C temperature requirement. Aging heat treatment is further carried out 30 minutes or more at the low temperature below sintering temperature after sintering.

[0017] Two so-called alloying methods which mix and sinter the end of an alloy powder not only the above-mentioned approach but two kinds of presentations differ as an approach of manufacturing a magnet, and manufacture a high performance Nd magnet may be used. By determining the presentation of two kinds of alloys in consideration of the class of magnetic-substance configuration phase, a property, etc., and combining these, the method of manufacturing a high residual magnetic flux density, high coercive force, and the high performance Nd magnet that maintained the balance which has a high energy product further is proposed by patent No. 2853838, the patent No. 2853839 official report, JP,5-21218,A, JP,5-21219,A, JP,5-74618,A, and JP,5-182814,A, and this invention can adopt these manufacturing methods as them.

[0018] To said permanent magnet in this invention, in industrial production, although C, N, O, H, P, S, etc. are contained typically, as for the total, it is desirable an unescapable impurity element and that it is 2 or less % of the weight. If it exceeds 2 % of the weight, the nonmagnetic component in a permanent magnet will increase, and there is a possibility that a residual magnetic flux density may become small. Moreover, there is a possibility that rare earth elements may be consumed by these impurities, it may become poor sintering, and coercive force may become low. As total of an impurity is low, a residual magnetic flux density and coercive force become high, and it is more desirable.

[0019] In this invention, the compound coat obtained by heating the processing film of the processing liquid which contains flake-like impalpable powder and silicone resin on the front face of said permanent magnet is formed.

[0020] Here, as flake-like impalpable powder, the alloys which consist of at least a kind of metal chosen from aluminum, Mg, calcium, Zn, Si, and Mn or two or more sorts of elements, or such mixture can be used. Furthermore, it is good to use preferably the metal chosen from aluminum, Zn, Si, and Mn. Moreover, an average major axis is [0.1-15 micrometers and average thickness] 0.01-5 micrometers, and two or more things have [the configuration of the flake-like impalpable powder used in this invention] a desirable aspect ratio (an average major axis / average thickness). More preferably, an average major axis is 1-10 micrometers, and average thickness is 0.1-0.3 micrometers, and aspect ratios (an average major axis / average thickness) are ten or more things. By less than 0.1 micrometers, flake-like impalpable powder does not carry out [an average major axis] a laminating to a base at parallel, but there is a possibility that the adhesion force may be insufficient. When an average major axis exceeds 15 micrometers, at the time of heating printing, a flake is lifted with the solvent of the processing liquid which evaporated, and a laminating is not carried out to a base at parallel, but there is a possibility of as a result becoming the bad coat of adhesion. Moreover, an average major axis has desirable 15 micrometers or less on the dimensional accuracy of a coat. As

for a less than 0.01-micrometer thing, a flake front face may oxidize [average thickness] in the manufacture phase of a flake, the film may become weak, and corrosion resistance may get worse. If average thickness exceeds 5 micrometers, distribution of the flake in the inside of said processing liquid worsens, it becomes easy to sediment, processing liquid may become instability, and, as a result, corrosion resistance may worsen. When an aspect ratio is less than two, there is a possibility that a flake may become poor adhesion that it is hard to carry out a laminating to a base at parallel. Although there is no upper limit of an aspect ratio, a not much large thing is not desirable in cost. Usually, the upper limit of an aspect ratio is 100.

[0021] On the other hand as silicone resin, various silicone resin, such as silicone resin, such as methyl silicone resin and methylphenyl silicone resin, and the denaturation silicone resin which denaturalized silicone by various organic resin, for example, silicone polyester and silicone epoxy, silicone alkyd, and a silicone acrylic, can be used, and these can be used with the gestalt of a silicone varnish etc. In addition, a commercial item can be used for these silicone resin thru/or a silicone varnish.

[0022] As a solvent of said processing liquid, water and an organic solvent can use it, and the loadings of the flake-like impalpable powder in processing liquid and silicone resin are selected so that the flake-like impalpable powder content in the compound coat mentioned later may be attained.

[0023] if it hits producing this processing liquid -- a that engine-performance improvement sake -- a dispersant, a sedimentation inhibitor, a thickener, a defoaming agent, an anti-skinning agent, a drying agent, and a curing agent -- it hangs down and various additives, such as an inhibitor, may be added a maximum of 10% of the weight.

[0024] Heat-treatment is performed in said processing liquid, and it is made to harden a magnet after applying this processing liquid to immersion or this magnet in this invention. What is necessary is not to limit and just to make a coat form with the above-mentioned processing solution by the well-known approach about immersion and especially the method of application. Moreover, as for whenever [stoving temperature], it is desirable to maintain by the vacuum, atmospheric air, an inert gas ambient atmosphere, etc. 30 minutes or more at 200 degrees C or more less than 350 degrees C. Less than 200 degrees C of hardening are insufficient, and there is a possibility that the adhesion force and corrosion resistance may worsen. Moreover, if it is made 350 degrees C or more, the magnet of a substrate may receive a damage and may cause magnetic-properties degradation. In addition, although especially the upper limit of heating time is not restricted, it is usually 1 hour.

[0025] If in charge of formation of the coat in this invention, two coats and heat-treatment may be performed repeatedly.

[0026] The processing film with the above-mentioned processing liquid serves as the structure where flake-like impalpable powder was combined with silicone resin. Although the reason which shows high corrosion resistance does not have the certain compound coat of this invention, since impalpable powder is a flake-like, in general, a magnet is covered well and this is considered [a set and] by the base with a shielding effect at parallel. Moreover, when a metal or an alloy with **** potential is used from a permanent magnet as flake-like impalpable powder, these oxidize previously and are considered that there is effectiveness which controls oxidation of the magnet of a substrate. Furthermore, the generated coat also has the description that thermal resistance is high compared with an organic coat, including an inorganic substance mostly.

[0027] In addition, it is thought that it decomposes, and silicone resin evaporates gradually by said heat-treatment, and changes to a silica. Therefore, a compound coat is considered to be the compound coat which becomes essential from the silicone resin oxide originating in oxidation of said flake-like impalpable powder and silicone resin, and/or residual silicone resin. In addition, the above-mentioned silicone resin oxide is a silica or a silica precursor (partial oxidation object of silicone resin).

[0028] In the compound coat formed by this invention, preferably, 30% of the weight or more, the content of flake-like impalpable powder is 35 % of the weight or more more preferably, and is 40 % of the weight or more still more preferably. Although the upper limit is selected suitably, it is desirable that it is 95 or less % of the weight. Since there is [to be fully unable to cover a magnet base] too little impalpable powder at less than 30 % of the weight, there is a possibility that

corrosion resistance may fall.

[0029] As for the average thickness of the coat in this invention, it is desirable for there to be 1-40 micrometers in the range of 5-25 micrometers preferably. By lifting-coming to be easy of adhesion force lowering and interlaminar peeling, if corrosion resistance runs short in less than 1 micrometer and it exceeds 40 micrometers, further, since the volume of the R-Fe-B system permanent magnet which can be used becomes small even if an appearance configuration is the same, if a coat is thickened, magnet activity top disadvantage may arise.

[0030] Moreover, in this invention, you may pretreat on the surface of a magnet. At least one kind of approach chosen from acid cleaning, alkaline degreasing, and shot blasting as pretreatment can be mentioned, and at least one kind of processing specifically chosen from ** acid cleaning, rinsing, ultrasonic cleaning, ** alkali cleaning, rinsing, ** shot blasting, etc. is performed. ** As a penetrant remover to be used, using the water solution which is chosen from a nitric acid, a hydrochloric acid, an acetic acid, a citric acid, formic acid, a sulfuric acid, a hydrofluoric acid, permanganic acid, oxalic acid, hydroxyacetic acid, and phosphoric acid and which contains more than a kind one to 20% of the weight in total at least, this is made into the temperature of 80 degrees C or less beyond ordinary temperature, and a rare earth magnet is immersed. By performing acid cleaning, a surface oxide film can be removed and it is effective in raising the adhesion force of said coat. ** The alkali-cleaning liquid which can be used is water solutions which contain more than a kind five to 200 g/L in total at least, such as a sodium hydroxide, a sodium carbonate, an orthochromatic sodium silicate, a meta-sodium silicate, trisodium phosphate, a sodium cyanide, and a chelating agent, makes this the temperature of 90 degrees C or less beyond ordinary temperature, and should just be immersed in a rare earth magnet. Alkali cleaning is effective in removing the dirt of fats and oils adhering to a magnet front face, and raises the adhesion force between said coats and magnets. ** What is necessary is to be able to use the usual ceramics, glass, plastics, etc. and just to process by the discharge pressure 2 - 3 kgf/cm² as abrasive. Shot blasting can remove the oxide film on the front face of a magnet by dry type, and is effective in raising adhesion too.

[0031]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0032] The ingot of the presentation which becomes 32Nd(s)-1.2B-59.8Fe-7Co by the weight ratio by the RF dissolution of a [example of example and comparison] Ar ambient atmosphere was produced. Coarse grinding of this ingot was carried out with the jaw crusher, it pulverized with the jet mill by nitrogen gas further, and the impalpable powder whose mean particle diameter is 3.5 micrometers was obtained. Next, it was filled up in the metal mold with which this impalpable powder was impressed to 10kOe field, and fabricated by the pressure of 1.0 t/cm². Subsequently, it sintered at 1,100 degrees C among the vacuum for 2 hours, aging treatment was performed at 550 more degrees C for 1 hour, and it considered as the permanent magnet. Ultrasonic rinsing was performed and this was made into the test piece, after starting the magnet piece of 21mm x thickness dimension of 5mm of diameters from the obtained permanent magnet and performing barrel finishing processing.

[0033] On the other hand, the thing which made the silicone varnish distribute an aluminium flake and a zinc flake was prepared as processing liquid for coat formation. In this case, the aluminium flake in the hardened compound coat (0.2 micrometers in the average major axis of 3 micrometers, average thickness) is 8 % of the weight, a zinc flake (0.2 micrometers in the average major axis of 3 micrometers, average thickness) is 80 % of the weight, and processing liquid was adjusted so that the aluminum in a hardening coat and the zincky total quantity might become 88% of the weight. After spraying this processing liquid on said test piece with a spray gun so that it may become predetermined thickness, it heated in atmospheric air at 300 degrees C at the hot-air-drying furnace for 30 minutes, and the coat was formed. The aluminum in the hardened compound coat and a zincky content were as above-mentioned, and the remainder was the partial oxidation object of the silica generated when the above-mentioned silicone varnish oxidizes thoroughly, and a silicone varnish. Thus, the following performance tests were presented with the created test piece. The performance test method is as follows.

(1) Apply to squares adhesion test JIS-K-5400 cross cut adhesion test. After putting in an incised

wound in a grid pattern so that 100 1mm masses may be made with a cutter knife at a coat, a cellophane tape is pushed strongly, it lengthens at the include angle of 45 degrees strongly, and removes, and the number of the squares which remained estimates adhesion.

(2) It is based on a salt spray test JIS-Z-2371 neutral-salt-spray-test method. Continuation spraying of the brine was carried out at 35 degrees C 5%, and time amount until **** occurs estimated.

[0034] examples 1 and 2 and the examples 1-4 of a comparison -- here, the thickness of a compound coat sprayed with the spray gun so that it might be set to 10 micrometers. an example 1 -- the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make -- straight -- silicone varnish KR-271 -- an example 2 -- the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make -- polyester silicone varnish KR-5230 were used.

[0035] For the comparison, the sample which performed aluminum ion plating which adjusted thickness to 10 micrometers, nickel plating, and epoxy resin paint to said test piece was also produced, and the salt spray test was performed. Moreover, appearance change of the coat after heating at 350 degrees C for 4 hours was investigated visually. These results are combined and are shown in a table 1. It turns out that the permanent magnet given in this invention has corrosion resistance and thermal resistance compared with the permanent magnet which performed other surface treatment.

[0036]

[A table 1]

	表面処理皮膜	塩水噴霧試験 (時間)	350°C. 4時間加熱後 の皮膜の外観
比較例 1	なし	4	全面発錆
比較例 2	Al イオンプレーティング	200	変化なし
比較例 3	Ni メッキ	50	変色、一部ひび割れ
比較例 4	樹脂塗装	100	炭化、一部融解
実施例 1	複合皮膜	1,000	変化なし
実施例 2	複合皮膜	1,000	変化なし

[0037] examples 3-7 -- the sample which changed thickness here was produced and the squares adhesion test and the salt spray test were performed. The same thing as what was used in the example 1 was used for processing liquid. A result is shown in a table 2. If thickness is too thin, corrosion resistance runs short, and if too thick, adhesion may be inferior to this.

[0038]

[A table 2]

	平均膜厚 (μm)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例 3	0.5	50	100/100
実施例 4	1.0	500	100/100
実施例 5	10	1,000	100/100
実施例 6	40	2,000	100/100
実施例 7	50	2,000	80/100

[0039] examples 8-10 -- here, except having changed the content rate of the flake-like impalpable powder in a compound coat, the same sample as an example 1 was produced, and the salt spray test was performed. The mixed powder which mixed a flake-like aluminium powder and flake-like zinc powder (both 0.2 micrometers in the average major axis of 3 micrometers, average thickness) at a rate of 1:10 by the weight ratio was used for the flake-like impalpable powder contained in processing liquid. It adjusted and the weight ratio of the mixed powder occupied in processing liquid determined that the content rate of the flake-like impalpable powder in a compound coat will become the value indicated to a table 3. In addition, the remainders other than the flake-like impalpable powder in a compound coat were a silica and a silicone varnish partial oxidation object. Moreover, thickness was adjusted so that it might be set to 10 micrometers. A result is shown in a table 3. From this, if there are too few content rates of the flake-like impalpable powder in a coat, corrosion resistance may worsen.

[0040]

[A table 3]

	フレーク状微粉末含有量 (重量%)	塩水噴霧試験 (時間)
実施例 8	25	50
実施例 9	60	500
実施例 10	90	1,000

[0041] examples 11-23 -- except having changed the configuration of the flake-like impalpable powder used here, the same sample as an example 1 was produced, and the squares adhesion test and the salt spray test were performed. It was made for thickness to be set to 10 micrometers. A result is shown in a table 4. Even if an average major axis is too short and it is too longer than examples 11-15, it turns out that adhesion may be bad. Moreover, even if average thickness is too thinner than examples 16-20 and it is too thick, corrosion resistance may worsen. If an aspect ratio is too small, it may become poor adhesion from examples 21-23.

[0042]

[A table 4]

	平均長径 (μ m)	平均厚さ (μ m)	アスペクト比 (平均長径/平均厚さ)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例 11	0.05	0.01	5	1,000	80/100
実施例 12	0.1	0.02	5	1,000	100/100
実施例 13	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例 14	15	0.5	30	1,000	100/100
実施例 15	20	0.5	40	1,000	80/100
実施例 16	0.1	0.005	20	500	100/100
実施例 17	0.1	0.01	10	1,000	100/100
実施例 18	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例 19	15	5	3	1,000	100/100
実施例 20	15	6	2.5	500	100/100
実施例 21	0.75	0.5	1.5	1,000	80/100
実施例 22	1.0	0.5	2	1,000	100/100
実施例 23	10	0.5	20	1,000	100/100

[0043] In 24 to example 27 example 1, after performing the following pretreatment, the coat by the silicone varnish which distributed the aluminium flake and the zinc flake was performed, and the permanent magnet was obtained like the example 1 except having heated at 350 degrees C for 30 minutes.

[Acid cleaning]

Presentation: 10% (v/v) of nitric acids, 5% (v/v) of sulfuric acids

It is immersion [alkali cleaning] for 30 seconds at 50 degrees C.

Presentation: It is immersion [shot blasting] for 2 minutes at sodium-hydroxide 10g/L, meta-sodium-silicate 3g/L, trisodium phosphate 10 g/L, sodium-carbonate 8 g/L, and surface-active-agent 2 g/L40 degree C.

Use the aluminum oxide of 220 and it is processing [0044] at discharge-pressure 2 kgf/cm². 120 degrees C, two atmospheric pressures, and the pressure cooker trial of 200 hours were performed to the magnet in which said coat was formed, and the squares adhesion test was performed to the magnet after this trial. After it put in the incised wound in a grid pattern according to JIS-K-5400 cross cut adhesion test so that 100 1mm masses might be made with a cutter knife at a coat, the content of a trial pushed the cellophane tape strongly, it was strongly lengthened at the include angle of 45 degrees, removed, and evaluated adhesion by the number of the squares which remained. A result is shown in a table 5. By pretreating shows that the adhesion force is improving.

[0045]

[A table 5]

	前処理	フレッシャーッケー試験後 基盤目密着性試験
実施例 24	なし	80/100
実施例 25	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100
実施例 26	アルカリ洗浄+水洗	100/100
実施例 27	ショットブラスト	100/100

[0046]

[Effect of the Invention] According to this invention, by giving the high coat of the adhesion which the shape impalpable powder at least of a kind of flake chosen as the front face of a rare earth

permanent magnet from aluminum, Mg, calcium, Zn, Si, Mn, and these alloys and the oxide of the silicone resin origin compounded, a corrosion-resistant permanent magnet can be offered cheaply and the utility value is very high on industry.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] this invention -- R-T-M-B (the rare earth elements with which R contains Y - - at least -- a kind --) Fe or Fe, and Co and M T Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, It is a kind of element chosen from Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, It is related with the corrosion-resistant rare earth magnet which raised the corrosion resistance of the rare earth permanent magnet written at 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight, and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight, and its manufacture approach.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] R-T-M-B (and it Co(es) the rare earth elements with which R contains Y -- at least -- a kind and T -- Fe or Fe --) M Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, It is a kind of element chosen from Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, On the front face of the rare earth permanent magnet written at 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight The corrosion-resistant rare earth magnet characterized by coming to form the compound coat obtained by heating the processing film with the processing liquid containing the shape impalpable powder at least of a kind of flake chosen from aluminum, Mg, calcium, Zn, Si, Mn, and these alloys, and silicone resin.

[Claim 2] The corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 1 whose average thickness of a compound coat is 1-40 micrometers.

[Claim 3] The corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 1 or 2 characterized by for the configuration of the flake-like impalpable powder which constitutes a compound coat being 0.01-5 micrometers in 0.1-15 micrometers and average thickness, for an aspect ratio (an average major axis / average thickness) being two or more, and the content rate of the flake-like impalpable powder in a coat being 30 % of the weight or more with an average major axis.

[Claim 4] R-T-M-B (and it Co(es) the rare earth elements with which R contains Y -- at least -- a kind and T -- Fe or Fe --) M Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, It is a kind of element chosen from Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively 5 % of the weight $\leq R \leq 40$ % of the weight, 50 % of the weight $\leq T \leq 90$ % of the weight, The rare earth permanent magnet written at 0 % of the weight $\leq M \leq 8$ % of the weight and 0.2 % of the weight $\leq B \leq 8$ % of the weight aluminum, The manufacture approach of the corrosion-resistant rare earth magnet characterized by heating and forming a compound coat after processing with the processing liquid containing the shape impalpable powder at least of a kind of flake chosen from Mg, calcium, Zn, Si, Mn, and these alloys, and silicone resin.

[Claim 5] The manufacture approach of a corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 4 of having been made to perform processing with said processing liquid after performing at least a kind of pretreatment chosen from acid cleaning, alkaline degreasing, and shot blasting in the front face of said rare earth permanent magnet.

[Translation done.]

k5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64454

(P2003-64454A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 4 0
38/54		38/54	5 E 0 6 2
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 41/02	G
41/02		1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-170855(P2002-170855)
(22) 出願日 平成14年6月12日(2002.6.12)
(31) 優先権主張番号 特願2001-179533(P2001-179533)
(32) 優先日 平成13年6月14日(2001.6.14)
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72) 発明者 浜田 隆二
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(72) 発明者 美濃輪 武久
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性希土類磁石及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれ、5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%)の希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれるフレーク状微粉末とシリコーン樹脂とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる複合皮膜を形成してなる耐食性希土類磁石。

【効果】 本発明によれば、耐食性永久磁石を安価に提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%) で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシリコン樹脂とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石。

【請求項2】 複合皮膜の平均厚みが1~40 μ mである請求項1記載の耐食性希土類磁石。

【請求項3】 複合皮膜を構成するフレーク状微粉末の形状が、平均長径で0.1~15 μ m、平均厚さ0.01~5 μ m、アスペクト比(平均長径/平均厚さ)が2以上であるものであって、皮膜内におけるフレーク状微粉末の含有割合が30重量%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の耐食性希土類磁石。

【請求項4】 R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%) で表記される希土類永久磁石をAl、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシリコン樹脂とを含む処理液で処理した後、加熱して複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法。

【請求項5】 前記希土類永久磁石の表面を酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の前処理を施した後、前記処理液による処理を行うようにした請求項4記載の耐食性希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重

量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%) で表記される希土類永久磁石の耐食性を向上させた耐食性希土類磁石及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 希土類永久磁石は、その優れた磁気特性のため、各種電気製品やコンピュータの周辺機器等、幅広い分野で多用されており、重要な電気、電子材料である。特に、Nd-Fe-B系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて主要元素であるNdがSmより豊富に存在すること、Coを多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性もSm-Co系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石である。このため、近年ますますNd-Fe-B系永久磁石の使用量は増大し、用途も広がりつつある。

【0003】 しかし、Nd-Fe-B系永久磁石は、主成分として希土類元素及び鉄を含有するため、湿度をおびた空气中で短時間の内に容易に酸化するという欠点を持っている。このため、磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化により磁気回路の出力が低下したり、錆が機器周辺を汚染する問題がある。

【0004】 特に最近では、自動車用モータやエレベータ用モータなどのモータ類にもNd-Fe-B系永久磁石が使われはじめているが、これらは高温かつ湿潤な環境での使用を余儀なくされる。また、塩分を含んだ湿気に曝されることも想定しなくてはならず、より高い耐食性を低コストで実現することが要求されている。更に、これらのモータ類は、その製造工程において短時間ではあるが磁石が300℃以上に加熱されることがあり、このような場合には耐熱性も併せて要求される。

【0005】 Nd-Fe-B系永久磁石の耐食性を改善するため、多くの場合、樹脂塗装、Alイオンプレーティング、Niメッキ等の各種表面処理が施されるが、上記のような厳しい条件にこれらの表面処理で対応することは現段階の技術では難しい。例えば、樹脂塗装は耐食性が不足する上、耐熱性がない。Niメッキにはピンホールがわずかながら存在するため、塩分を含んだ湿気中では錆が発生する。イオンプレーティングは耐熱性、耐食性が概ね良好であるが、大掛かりな装置を必要とし、低コストを実現するのは困難である。

【0006】 本発明は、上記のような過酷な条件での使用に耐えるNd磁石等のR-T-M-B希土類永久磁石を提供するためになされたもので、該磁石に耐食性、耐熱性を有する皮膜を付与した、耐食性希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、N

b、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%)で表記される希土類永久磁石をAl、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシリコン樹脂とを含む処理液に浸漬、又は該磁石に該処理液を塗布した後、加熱することにより、該フレーク状微粉末とシリカ等の上記シリコン樹脂酸化物とが複合した皮膜を該磁石表面に形成することにより、高耐食性希土類磁石を提供できることを知見し、諸条件を確立して本発明を完成させた。

【0008】従って、本発明は、(1) R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%)で表記される希土類永久磁石の表面に、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシリコン樹脂とを含む処理液による処理膜を加熱することによって得られる複合皮膜を形成してなることを特徴とする耐食性希土類磁石、及び、(2) R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%)で表記される希土類永久磁石をAl、Mg、Ca、Zn、Si、Mn及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末とシリコン樹脂とを含む処理液で処理した後、加熱して複合皮膜を形成することを特徴とする耐食性希土類磁石の製造方法を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明において、希土類永久磁石としては、Nd-Fe-B系永久磁石等のR-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、好ましくはNd又は主成分としてのNdと他の希土類元素の組み合わせ、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞ

れ5重量% \leq R \leq 40重量%、50重量% \leq T \leq 90重量%、0重量% \leq M \leq 8重量%、0.2重量% \leq B \leq 8重量%)で表記される希土類永久磁石を使用する。

【0010】ここで、RはYを含む希土類元素、具体的にはY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちから選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、特にNdを含むものが好適に用いられ、その含有量は5重量% \leq R \leq 40重量%、好ましくは10重量% \leq R \leq 35重量%である。

【0011】また、TはFe又はFe及びCoであり、その含有量は50重量% \leq T \leq 90重量%、好ましくは55重量% \leq T \leq 80重量%である。

【0012】一方、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であり、その含有量は0重量% \leq M \leq 8重量%、好ましくは0重量% \leq M \leq 5重量%である。

【0013】更に、上記焼結磁石は、Bを0.2重量% \leq B \leq 8重量%、好ましくは0.5重量% \leq B \leq 5重量%含有する。

【0014】本発明に用いられるNd-Fe-B系永久磁石等のR-T-M-B系永久磁石を製造するにあたっては、まず原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解して作製する。原料金属は純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的にはC、N、O、H、P、S等は含まれるものとする。得られた合金はR₂Fe₁₄B相の他に α -Fe、Rリッチ相、Bリッチ相などが残る場合があり、必要に応じて溶体化処理を行う。その時の条件は真空又はAr等の不活性雰囲気下700 \sim 1,200 $^{\circ}$ Cの温度で1時間以上熱処理すればよい。

【0015】次に、作製された原料金属は粗粉碎、微粉碎と段階的に粉碎される。平均粒径は0.5 \sim 20 μ mの範囲がよい。0.5 μ m未満では酸化され易く、磁気特性が低下してしまう場合がある。また、20 μ mを超えると焼結性が悪くなる場合がある。

【0016】微粉は磁場中成形プレスによって所定の形状に成形され、続いて焼結を行う。焼結は900 \sim 1,200 $^{\circ}$ Cの温度範囲で真空又はAr等の不活性雰囲気下にて30分以上行う。焼結後、更に焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理する。

【0017】磁石を製造する方法としては、上記の方法だけでなく、2種類の組成の異なる合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する、いわゆる2合金法を用いてもよい。特許第2853838号、特許第2853839号公報、特開平5-21218号、特開平5-21219号、特開平5-74618号、特開平5-1

82814号公報には、磁性体構成相の種類、特性等を考慮して2種類の合金の組成を決定し、これらを組み合わせることにより、高残留磁束密度と高保磁力、更に高エネルギー積を有するバランスのとれた高性能Nd磁石を製造する方法が提案されており、本発明はこれらの製造法を採用することができる。

【0018】本発明における前記永久磁石には、工業生産において不可避な不純物元素、代表的にはC、N、O、H、P、S等が含まれるが、その総和は2重量%以下であることが望ましい。2重量%を超えると永久磁石中の非磁性成分が多くなって、残留磁束密度が小さくなるおそれがある。また、希土類元素がこれら不純物に消費されてしまい、焼結不良になり、保磁力が低くなるおそれがある。不純物の総和は低ければ低いほど残留磁束密度、保磁力ともに高くなり、好ましい。

【0019】本発明においては、前記永久磁石の表面にフレーク状微粉末とシリコン樹脂とを含む処理液の処理膜を加熱することによって得られる複合皮膜を形成する。

【0020】ここで、フレーク状微粉末としては、Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mnから選ばれる少なくとも一種の金属又は二種以上の元素からなる合金、又はこれらの混合物が使用できる。更に好ましくは、Al、Zn、Si、Mnから選ばれる金属を用いるとよい。また、本発明にて使用するフレーク状微粉末の形状は、平均長径が0.1~15 μ m、平均厚さが0.01~5 μ mであって、かつアスペクト比（平均長径/平均厚さ）が2以上のものが好ましい。より好ましくは平均長径が1~10 μ m、平均厚さが0.1~0.3 μ mであって、かつアスペクト比（平均長径/平均厚さ）が10以上のものである。平均長径が0.1 μ m未満では、フレーク状微粉末が素地に平行に積層せず、密着力が不足するおそれがある。平均長径が15 μ mを超えると、加熱焼付けの時、蒸発した処理液の溶媒によりフレークが持ち上げられ、素地に平行に積層せず、その結果密着の悪い皮膜になってしまうおそれがある。また、皮膜の寸法精度上、平均長径は15 μ m以下が望ましい。平均厚さが0.01 μ m未満のものは、フレークの製造段階でフレーク表面が酸化してしまい、膜が脆くなって耐食性が悪化する場合がある。平均厚さが5 μ mを超えると、前記処理液中でのフレークの分散が悪くなって沈降し易くなり、処理液が不安定になって、その結果耐食性が悪くなる場合がある。アスペクト比が2未満だとフレークが素地に平行に積層しにくく密着不良になるおそれがある。アスペクト比の上限はないが、あまり大きいものはコスト的に好ましくない。通常、アスペクト比の上限は、100である。

【0021】一方、シリコン樹脂としては、メチルシリコン樹脂、メチルフェニルシリコン樹脂などのシリコン樹脂や、シリコンを様々な有機樹脂で

変性した変性シリコン樹脂、例えばシリコンポリエステルやシリコンエポキシ、シリコンアルキッド、シリコンアクリル等の各種シリコン樹脂を用いることができ、これらはシリコンワニス等の形態で用いることができる。なお、これらのシリコン樹脂乃至シリコンワニスは、市販品を使用することができる。

【0022】前記処理液の溶媒としては、水や有機溶剤が使用し得、処理液中のフレーク状微粉末及びシリコン樹脂の配合量は後述する複合皮膜中のフレーク状微粉末含有量が達成されるように選定される。

【0023】この処理液を作製するにあたっては、その性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大10重量%添加してもよい。

【0024】本発明においては、前記処理液に磁石を浸漬又は該磁石に該処理液を塗布後、加熱処理を行って硬化させる。浸漬及び塗布方法については、特に限定するものではなく、公知な方法で上記処理溶液により皮膜を形成させればよい。また、加熱温度は200℃以上350℃未満にて30分以上、真空、大気、不活性ガス雰囲気等で維持することが望ましい。200℃未満では硬化が不十分で、密着力も耐食性も悪くなるおそれがある。また、350℃以上にすると、下地の磁石がダメージを受け、磁気特性劣化の原因になる場合がある。なお、加熱時間の上限は特に制限されないが、通常1時間である。

【0025】本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。

【0026】上記処理液による処理膜は、フレーク状微粉末がシリコン樹脂により結合された構造となる。本発明の複合皮膜が高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末として永久磁石より卑な電位を持つ金属あるいは合金を用いたときは、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する効果があると考えられる。更に、生成された皮膜は無機物を多く含み、有機皮膜に比べて耐熱性が高いという特徴も有する。

【0027】なお、シリコン樹脂は、前記加熱処理により徐々に分解、蒸発してシリカに変化していくものと考えられる。従って、複合皮膜は、前記フレーク状微粉末とシリコン樹脂の酸化に由来するシリコン樹脂酸化物及び/又は残存シリコン樹脂から本質的になる複合皮膜と考えられる。なお、上記シリコン樹脂酸化物はシリカ乃至はシリカ前駆物質（シリコン樹脂の部分酸化物）である。

【0028】本発明で形成される複合皮膜において、フレーク状微粉末の含有量は好ましくは30重量%以上、

より好ましくは35重量%以上であり、更に好ましくは40重量%以上である。その上限は適宜選定されるが、95重量%以下であることが好ましい。30重量%未満では微粉末が少なすぎて磁石素地を十分に被覆しきれないので耐食性が低下するおそれがある。

【0029】本発明における皮膜の平均厚さは1~40 μm 、好ましくは5~25 μm の範囲にあることが望ましい。1 μm 未満では耐食性が不足し、40 μm を超えると、密着力低下や層間剥離を起こし易くなる場合があり、更に、皮膜を厚くすると外観形状が同一であっても、使用できるR-Fe-B系永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上不利が生じる場合がある。

【0030】また、本発明では磁石の表面に前処理を施してもよい。前処理としては酸洗浄、アルカリ脱脂、ショットブラストの中から選ばれる少なくとも一種の方法を挙げることができ、具体的には①酸洗浄、水洗、超音波洗浄、②アルカリ洗浄、水洗、③ショットブラスト等から選ばれる少なくとも一種の処理を行う。①で使用する洗浄液としては、硝酸、塩酸、酢酸、クエン酸、蟻酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸、蔞酸、ヒドロキシ酢酸、リン酸の中から選ばれる少なくとも一種以上を合計で1~20重量%含む水溶液を用い、これを常温以上80℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬する。酸洗浄を行うことにより、表面の酸化皮膜を除去することができ、前記皮膜の密着力を向上させる効果がある。②で用いることができるアルカリ洗浄液は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、シアン化ナトリウム、キレート剤などの少なくとも一種以上を合計で5~200g/L含む水溶液であり、これを常温以上90℃以下の温度にして希土類磁石を浸漬すればよい。アルカリ洗浄は磁石表面に付着した油脂類の汚れを除去する効果があり、前記皮膜と磁石の間の密着力を向上させる。③のブラスト材としては、通常のセラミックス、ガラス、プラスチック等を用いることができ、吐出圧力2~3kgf/cm²にて処理すればよい。ショットブラストは磁石表面の酸化皮膜を乾式で除去でき、やはり密着性を上げる効果がある。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0032】〔実施例、比較例〕Ar雰囲気の高周波溶解により重量比で32Nd-1.2B-59.8Fe-7Coなる組成の鋳塊を作製した。この鋳塊をジョウクラッシャーで粗粉碎し、更に窒素ガスによるジェットミルで微粉碎を行って平均粒径が3.5 μm の微粉末を得た。次に、この微粉末を10kOe磁界が印加された金

型内に充填し、1.0t/cm²の圧力で成形した。次いで真空中1,100℃で2時間焼結し、更に550℃で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から径21mm×厚み5mm寸法の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行った後、超音波水洗を行い、これを試験片とした。

【0033】一方、皮膜形成のための処理液として、アルミニウムフレークと亜鉛フレークをシリコンワニスに分散させたものを準備した。この場合、処理液は、硬化した複合皮膜中のアルミニウムフレーク（平均長径3 μm 、平均厚さ0.2 μm ）が8重量%、亜鉛フレーク（平均長径3 μm 、平均厚さ0.2 μm ）が80重量%で、硬化皮膜中のアルミニウム、亜鉛の合計量が88重量%になるように調整した。この処理液を所定の膜厚になるようにスプレーガンにて前記試験片に吹き付けた後、熱風乾燥炉で300℃にて大気中で30分加熱して皮膜を形成した。硬化した複合皮膜中のアルミニウム、亜鉛の含有量は上記の通りであり、また残部は、上記シリコンワニスに完全に酸化されることにより生成されるシリカ及びシリコンワニスの部分酸化物であった。このようにして作成した試験片を以下のような性能試験に供した。性能試験法は以下の通りである。

（1）基盤目密着性試験

JIS-K-5400基盤目試験に準ずる。カッターナイフで皮膜に1mmのマス100個ができるように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価する。

（2）塩水噴霧試験

JIS-Z-2371中性塩水噴霧試験法による。5%食塩水を35℃にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間で評価した。

【0034】実施例1、2、比較例1~4

ここで、複合皮膜の膜厚は10 μm になるようにスプレーガンにて吹付けを行った。実施例1では、信越化学工業（株）製ストレートシリコンワニスKR-271を、実施例2では信越化学工業（株）製ポリエステルシリコンワニスKR-5230を用いた。

【0035】比較のため、前記試験片に膜厚を10 μm に調整したAlイオンプレーティング、Niメッキ、エポキシ樹脂塗装を施したサンプルも作製し、塩水噴霧試験を行った。また、350℃にて4時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。これらの結果を併せて表1に示す。本発明に記載の永久磁石は、他の表面処理を施した永久磁石と比べて、耐食性と耐熱性を併せ持っていることがわかる。

【0036】

【表1】

	表面処理皮膜	塩水噴霧試験 (時間)	350℃、4 時間加熱後 の皮膜の外観
比較例 1	なし	4	全面発錆
比較例 2	Al イオンプレーティング	200	変化なし
比較例 3	Ni メッキ	50	変色、一部ひび割れ
比較例 4	樹脂塗装	100	炭化、一部融解
実施例 1	複合皮膜	1,000	変化なし
実施例 2	複合皮膜	1,000	変化なし

【0037】実施例 3～7

ここでは膜厚を変えたサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。処理液には実施例 1 で使用したものと同一ものを使用した。結果を表 2 に示す。*

* これより、膜厚が薄すぎると耐食性が不足し、厚すぎると密着性が劣る場合がある。

【0038】

【表 2】

	平均膜厚 (μm)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例 3	0.5	50	100/100
実施例 4	1.0	500	100/100
実施例 5	10	1,000	100/100
実施例 6	40	2,000	100/100
実施例 7	50	2,000	80/100

【0039】実施例 8～10

ここでは複合皮膜中におけるフレーク状微粉末の含有割合を変えた以外は実施例 1 と同様のサンプルを作製し、塩水噴霧試験を行った。処理液に含まれるフレーク状微粉末には、フレーク状アルミニウム粉末、フレーク状亜鉛粉末（ともに平均長径 $3\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.2\mu\text{m}$ ）を重量比で 1 : 10 の割合で混合した混合粉末を用いた。処理液中に占める混合粉末の重量比は、複合皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が表 3 に記載した値になるように調整して決定した。なお、複合皮膜中のフレーク状微粉末以外の残部はシリカ及びシリコーンワニス部分酸化物であった。また、膜厚は $10\mu\text{m}$ になるように調整した。結果を表 3 に示す。これより、皮膜中のフレーク状微粉末の含有割合が少なすぎると、耐食性が悪くなる場合がある。

【0040】

【表 3】

※

	平均長径 (μm)	平均厚さ (μm)	アスペクト比 (平均長径/平均厚さ)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着性試験
実施例 11	0.05	0.01	5	1,000	80/100
実施例 12	0.1	0.02	5	1,000	100/100
実施例 13	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例 14	15	0.5	30	1,000	100/100
実施例 15	20	0.5	40	1,000	80/100
実施例 16	0.1	0.005	20	500	100/100
実施例 17	0.1	0.01	10	1,000	100/100
実施例 18	2	0.2	10	1,000	100/100
実施例 19	15	5	3	1,000	100/100
実施例 20	15	6	2.5	500	100/100
実施例 21	0.75	0.5	1.5	1,000	80/100
実施例 22	1.0	0.5	2	1,000	100/100
実施例 23	10	0.5	20	1,000	100/100

※

	フレーク状微粉末含有量 (重量%)	塩水噴霧試験 (時間)
実施例 8	25	50
実施例 9	80	500
実施例 10	90	1,000

【0041】実施例 11～23

ここでは使用するフレーク状微粉末の形状を変えた以外は実施例 1 と同様のサンプルを作製し、基盤目密着性試験と塩水噴霧試験を行った。膜厚は $10\mu\text{m}$ になるようにした。結果を表 4 に示す。実施例 11～15 より、平均長径が短すぎても長すぎても密着が悪い場合があることがわかる。また、実施例 16～20 より平均厚さが薄すぎても厚すぎても耐食性が悪くなる場合がある。実施例 21～23 より、アスペクト比が小さすぎると密着不良になる場合がある。

【0042】

【表 4】

【0043】実施例 24～27

実施例 1 において、下記の前処理を施した後、アルミニ

ウムフレークと亜鉛フレークを分散させたシリコーンワニスによる被覆を行い、 350°C にて 30 分加熱した以

外は、実施例 1 と同様に永久磁石を得た。
[酸洗浄]
組成：硝酸 10% (v/v)、硫酸 5% (v/v)
50℃にて 30 秒間浸漬
[アルカリ洗浄]
組成：水酸化ナトリウム 10 g/L、メタケイ酸ナトリウム 3 g/L、磷酸三ナトリウム 10 g/L、炭酸ナトリウム 8 g/L、界面活性剤 2 g/L 40℃にて 2 分間浸漬
[ショットブラスト]
220 の酸化アルミニウムを用い、吐出圧力 2 kgf/cm² にて処理

* 【0044】前記皮膜を形成した磁石に 120℃、2 気圧、200 時間のプレッシャークーラー試験を施し、この試験後磁石に対して基盤目密着性試験を行った。試験内容は JIS-K-5400 基盤目試験に準じ、カッターナイフで皮膜に 1 mm のマス 100 個ができるように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45 度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価した。結果を表 5 に示す。前処理を行うことにより、密着力が向上していることがわかる。

【0045】
【表 5】

	前処理	プレッシャークーラー試験後 基盤目密着性試験
実施例 24	なし	80/100
実施例 25	酸洗浄+水洗+超音波洗浄	100/100
実施例 26	アルカリ洗浄+水洗	100/100
実施例 27	ショットブラスト	100/100

【0046】
【発明の効果】本発明によれば、希土類永久磁石の表面に Al、Mg、Ca、Zn、Si、Mn 及びこれらの合金の中から選ばれる少なくとも一種のフレーク状微粉末※

※とシリコーン樹脂由来の酸化物の複合した密着性の高い皮膜を付与することにより、耐食性永久磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E040 AA04 BC01 BC05 CA01 HB14
NN01 NN05 NN17
5E062 CD04 CG07